



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

the Application of

Shigeki MATSUDA et al.

Application No.: 10/077,777

Filed: February 20, 2002

Docket No.: 111995

For: ELECTROLYTIC PHOSPHATE CHEMICAL TREATMENT METHOD

1741
Weng

SAC
#3
5-20-02

CLAIM FOR PRIORITY

Director of the U.S. Patent and Trademark Office
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2001-049017 filed February 23, 2001.

Japanese Patent Application No. 2002-020568 filed January 29, 2002.

In support of this claim, certified copies of said original foreign applications:

are filed herewith.

were filed on _____ in Parent Application No. _____ filed _____.

will be filed at a later date.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these documents.

Respectfully submitted,

James A. Oliff
Registration No. 27,075

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

JAO:TJP/cmm

Date: March 15, 2002

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION
Please grant any extension
necessary for entry;
Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日
Date of Application:

2001年 2月23日

出願番号
Application Number:

特願2001-049017

[ST.10/C]:

[JP2001-049017]

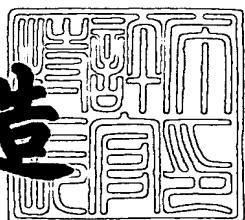
出願人
Applicant(s):

株式会社デンソー

2002年 2月22日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3009670

【書類名】 特許願

【整理番号】 1013001

【提出日】 平成13年 2月23日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C25D 11/00

【発明の名称】 電解リン酸塩化成処理方法

【請求項の数】 5

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 松田 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 西谷 伸

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 二宮 辰夫

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

【氏名】 鳥羽山 昌史

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【代理人】

【識別番号】 100077517

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 敬

【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

【識別番号】 100092624

【弁理士】

【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100096932

【弁理士】

【氏名又は名称】 小川 泰二郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9503249

【包括委任状番号】 9905714

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解リン酸塩化成処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸塩化処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は-0.83V以上である金属のイオンとを少なくとも含み、被膜となる成分以外の金属イオンを実質的に含有せず、かつ被膜形成反応に影響を及ぼす固形物を実質的に含有しないリン酸塩化処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、この被処理物を、前記リン酸塩化処理浴にて、この処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成する金属材料、及びリン酸塩化処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電解分解反応電位以上又は-0.83V以上である金属の材料との間で電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む被膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化処理浴のORP（酸化還元電位）（標準水素電極に対する電位で表す）を、700mV以上に維持する

ことを特徴とする電解リン酸塩化成処理法。

【請求項2】 前記被処理物が鉄鋼材料であり、前記リン酸塩化成処理浴のORPが700mV以上となるように、前記被処理物である鉄鋼材料を陽極として電解する陽極処理でのFeイオンの処理浴への溶解速度、及び陰極処理でのFe電極からのFeイオンの処理浴への溶解速度を制御することを特徴とする請求項1の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項3】 前記リン酸塩化成処理浴のORPを700mV以上とするため、このリン酸塩化成処理浴に補給する薬品をFe-リン酸錯体とする事を特徴とする請求項1又は2の電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項4】 前記リン酸塩化成処理浴のORPを870mV以下とするため、このリン酸塩化成処理浴に補給する薬品として、正リン酸(H_3PO_4)溶液に

酸化亜鉛 (ZnO)、又は水酸化亜鉛 ($Zn(OH)_2$)、又は金属亜鉛 (Zn) を溶解させ、正リン酸の解離を進めて比較的多量の2水素リン酸イオン ($H_2PO_4^-$) を含む溶液を用いる事を特徴とする請求項1～3のいずれかの電解リン酸塩化成処理方法。

【請求項5】 リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は $-0.83V$ 以上である金属イオンが、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電解リン酸塩化成処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属の表面処理、特にリン酸塩化成被膜を利用する金属の表面処理に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来の技術として特開2000-234200号公報には、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成する金属イオン（例えば、亜鉛、鉄、マンガン、カルシウム等のイオン）と、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は $-0.83V$ 以上である金属（例えば、ニッケル、銅、鉄等）のイオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩と、このリン酸塩を形成する所以なく金属そのものが析出する当該金属とを少なくとも含む被膜を形成する方法であつて、

前記リン酸塩化成処理浴は、前記被膜となる成分以外の金属のイオン（例えばナトリウムイオン）を $0\sim400ppm$ 含有し、かつ被膜形成反応に影響を及ぼす固体物（スラッジ）を実質的に含有せず、

前記被処理物を、前記リン酸塩化成処理浴にて、この処理浴中でリン酸イオンと

錯体を形成する金属材料、及びリン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は $-0.83V$ 以上である金属の材料との間で電解処理する、

ことを特徴とする電解リン酸塩処理方法、が開示されている。

【0003】

この従来の技術の電解リン酸塩化成処理技術は、処理浴中にスラッジを生成させずに効率よくリン酸塩・金属混合化成被膜を形成するべく開発された。しかしこの方法は連続運転（連続処理）を行うと、スラッジが生ずることがあることが見出された。

【0004】

特開2000-234200号公報の中で、電解リン酸塩化成処理が実用化できない理由として、リン酸塩化成処理は、溶液、対極、被処理物の電解処理に関する3つの構成要素全てが反応に関与するからであるということが挙げられている。この点について次の表が参考される。

【0005】

【表1】

【表1】

湿式電解処理の分類

(○：反応する、×：反応しない)

| | 対極 | 溶液 | 被処理物 |
|------------|----|----|------|
| 電気メッキ | ○ | × | × |
| 陽極酸化 | × | ○ | ○ |
| 電着塗装 | × | ○ | × |
| 電解リン酸塩化成処理 | ○ | ○ | ○ |

【0006】

前記特開2000-234200号の電解リン酸塩化成処理では、特に「溶液内成分を電極表面以外では反応させないこと」に留意がなされた。そのため

(1) 不純物 (Naイオン等) の混入防止

(2) 常時ろ過、循環及び温度維持等による溶液内成分の自己凝集の防止

(3) 錫体の利用

の処置、対応が行なわれた。

【0007】

しかし、連続処理を行った場合には、前記特開2000-234200号の発明の対応のみでは、「溶液内成分を電極表面以外では反応させないこと」を維持するのが困難であることが見出された。すなわち、特開2000-234200号では、電解処理時処理浴を常時ろ過・循環するが、その際ろ過機に固体物（スラッジ）が捕獲されることが見出されたのである。その捕獲量は、この方法を実用化する上で、被膜形成に対しては許容できる範囲を維持できるものである。しかし、このスラッジは部分的に再溶解（例えば、 $Zn_3(PO_4)_2 + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + H_2PO_4^-$ ）を生じる。この現象は被膜形成を乱す要因となる。従って、電解処理を安定化させる観点、及び廃棄物となるスラッジを生成させない観点からは、尚一層の対策を講じることが必要と考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明が解決しようとする課題は、特開2000-234200号（この文献をここに引用してその記載内容をここに含める）に開示された発明において電解リン酸塩化成処理浴の溶液状態を安定化させ、スラッジを生成させない方法を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、リン酸イオン及びリン酸と、硝酸イオンと、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錫体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は-0.83V以上である金属のイオンとを少なくとも含み、被膜となる成分以外の金属イオンを実質的に含有せず、かつ被膜形成反応に影響を及ぼす固体物を実質的に含有しないリン酸塩化成

処理浴に、導電性を有する被処理物を接触させ、この被処理物を、前記リン酸塩化成処理浴にて、この処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成する金属材料、及びリン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、標準電極電位ベースで、溶媒である水のカソード電解分解反応電位以上又は-0.83V以上である金属の材料との間で電解処理することにより、前記被処理物表面にリン酸塩と、前記リン酸塩を形成しない金属とを少なくとも含む被膜を形成する方法であって、

前記リン酸塩化成処理浴のORP（酸化還元電位）（標準水素電極に対する電位で表わす）を、700mV以上に維持する

ことを特徴とする電解リン酸塩化成処理法である。

【0010】

前記「被膜となる成分以外の金属イオンを実質的に含有せず」とは、被膜となる成分以外の金属イオンの含有量がゼロであるか、又は0.5g/L以下であることをいう。

【0011】

このようにORPを700mV以上とすることにより、本発明の電解処理浴のスラッジ生成を実質的にゼロにすることができる。

【0012】

請求項2に記載の如く、前記被処理物が鉄鋼材料であるときは、前記リン酸塩化成処理浴のORPが700mV以上となるように、前記被処理物である鉄鋼材料を陽極として電解する陽極処理でのFeイオンの処理浴への溶解速度、及び陰極処理でのFe電極からのFeイオンの処理浴への溶解速度を制御することが好ましい。

【0013】

請求項3に記載の如く、前記リン酸塩化成処理浴のORPを700mV以上とするため、このリン酸塩化成処理浴に補給する薬品をFe-リン酸錯体とすることが好ましい。

【0014】

請求項4に記載の如く、前記リン酸塩化成処理浴のORPを870mV以下とす

るため、このリン酸化成処理浴に補給する薬品として、正リン酸 (H_3PO_4) 水溶液に酸化亜鉛 (ZnO) 、水酸化亜鉛 ($Zn(OH)_2$) 又は金属亜鉛 (Zn) を溶解させ、前記正リン酸の解離を進めて比較的多量の2水素リン酸オイン ($H_2PO_4^-$) を含む溶液を用いることが好ましい。

【0015】

請求項5に記載の如く、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元され、金属として析出する電位が、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上又は $-0.83V$ 以上である金属イオンが、ニッケル及び銅の少なくとも1種であることが好ましい。

【0016】

表面処理に関する電解反応の電位差分布は電極1-電極2間で図1に示すようになる。図1において、2つの電極間に電圧を印加すると、その電圧分布はこの図に示したように区分される。

すなわち、2つの電極間の電圧は、「電極界面での電位差」と「溶液内での電位差」に分けられる。そして、「電極界面での電位差変化」は、溶液中に溶解した成分を、固体（電極）表面にて、電気化学反応（酸化反応、又は還元反応）させ、被膜を形成する。

【0017】

一方、「溶液内での電位差変化」は、溶液相内の化学成分イオン相互による電気化学反応（酸化反応、又は還元反応）をさせる。「溶液内での電位差変化」による電気化学反応は、正常な僅かな電圧変化の場合には、相転移をすることなく、溶液相内で化学成分イオンの電荷が変化するのみである。しかし、「溶液内での電位差変化」による電気化学反応は、大きな電圧変化を受けた場合には、液相内化学成分イオンの電荷の変化が、液相内で相転移を引き起こすことになる。それは、処理浴に溶解した化学成分イオンが固体となることであり、即ち、スラッジを生じることである。故に、湿式電解表面処理では、「溶液内での電位差変化」による溶液内成分が、液相内で相転移を引き起さない様にする工夫がなされている。特開2000-234200号で講じられた対策である（1）不純物（ N 等イオン等）の混入防止、（2）常時ろ過、循環及び温度維持等による溶液内成

分の自己凝集の防止、（3）錯体の利用も、この工夫のいくつかである。

【0018】

電解リン酸塩化成処理での、「電位差変化する場所」と「電気化学反応」をまとめ表2に示す。

【0019】

【表2】

【表2】

電解リン酸塩化成処理反応の内容・区分

| 名称 | 電位差変化する場所 | 相転移の有無 | 電極界面 (金属表面) | 溶液内 |
|---------------|-----------|--------|----------------|-----|
| 電極界面での電気化学反応系 | 有 | ○ | — | — |
| | 無 | — | — | — |
| 溶液内電気化学反応系 | 有 | ○ | × | — |
| | 無 | ○又は— | ○ | — |

注) ○：反応あり、この反応が起こっても支障なし

×：反応あり、この反応が起こるのは有害である

—：反応なし

【0020】

上記の説明から、表面処理としての湿式電解処理は、「電極界面」での反応を効率よく行うことが必要であるが、「溶液内」での反応は、相転移をさせないよう制御することが必要であることが、理解される。このような一般的な理解の上で、本発明者は電解リン酸塩化成処理について、次の認識を持つ。すなわち、電解リン酸塩化成処理は、溶液内電気化学反応が容易に進む成分を含むものである。故に、その制御は、他の電解処理に比較し、特に注意する必要である。以下、その内容を説明する。

【0021】

電解リン酸塩化成処理反応の各要素反応は、「電極界面での電気化学反応系」

と「溶液内の電気化学反応系」の2種類に分けて考えることができる。その分類は下記である。

1. 「電極界面での電気化学反応系」

これは、電極界面での大きな電位差変化による反応であり、液相・気相反応、及び液相・固相反応等液体から相転移する反応である。

- (1) 金属イオンの溶解、及び析出反応
- (2) 硝酸イオンの還元反応－1（相転移有りの反応）
- (3) 水の分解反応
- (4) リン酸の解離→リン酸塩の析出

2. 「溶液内の電気化学反応系」

これは、溶液相内での、わずかな電位差変化による反応であり、液相内での相転移を伴うのが望ましくない反応である。

- (5) リン酸の解離→リン酸塩の析出
- (6) 硝酸イオンの還元反応－2（相転移無しの反応）
- (7) $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 平衡反応 ($\text{Fe}^{3+} + \text{e} = \text{Fe}^{2+}$)

【0022】

なお、上記の反応で、リン酸塩化成被膜の析出に直接関与する反応は(1)及び(4)である。

また、上記の反応の詳細を下記表3及び表4に示す。

【0023】

【表3】

[表3] 電極界面での電気化学反応系（陰極処理の場合）

| | アノード反応 | カソード反応 | 酸の解離／塩の析出反応 |
|-------------------------------|---|---|--|
| (1) 金属イオン の析出溶解 反応 | $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e \quad (-0.44V)$ (1) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e \quad (-0.23V)$ (2) $\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2e \quad (-0.23V)$ (3) $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e \quad (0.52V)$ (4) | $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightarrow \underline{\text{Ni}} \quad (-0.23V)$ (6) $\text{Cr}^+ + e \rightarrow \underline{\text{Cr}}$ (0.52V) (7) $\text{Fe}^{2+} + 2e \rightarrow \underline{\text{Fe}}$ (-0.44V) (8) $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightarrow \underline{\text{Zn}} \quad (-0.77V)$ (9) | - |
| (2) 硝酸イオン の還元反応 -1 | - | $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} \quad (0.96V)$ (10) $\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad (1.0V)$ (11) | - |
| (3) 水の分解反 応 | $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^- + 4e$ (1.23V) (5) | $2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \quad (-0.83V)$ (12) $2\text{H}^- + 2e \rightarrow \text{H}_2 \quad (0V)$ (13) | - |
| (4) リン酸の解 離／リン酸 塩の析出 | - | - | $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \underline{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$ (20) $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightarrow 2\text{H}^+ + \underline{\text{PO}_4^{3-}}$ (21) $2\text{PO}_4^{3-} + 2\text{Zn}^{2+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow$ $\underline{\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2}$ (22) $\underline{\text{M}^+ (\text{金属イオン}) + n(\text{PO}_4^{3-}) \rightarrow \text{M}(\text{PO}_4)_n}$ (23) |

【0024】

【表4】

[表4] 溶液内の電気化学反応系

| | アノード反応 | カソード反応 | 酸の解離／塩の析出反応 |
|--------------------------|---|--|---|
| (5) リン酸の解離／リン酸塩の析出 | - | - | $H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ (20) $H_2PO_4^- \rightarrow 2H^+ + PO_4^{3-}$ (21) $2PO_4^{3-} + 2Zn^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow$ $Zn_2Fe(PO_4)_2$ (22) $M^+ - (金属イオン) + n(PO_4^{3-}) \rightarrow$ $M(PO_4)_n$ (23) |
| (6) 硝酸イオンの還元反応 -2 | - | $2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$ (0.8V) $NO_3^- + 2H^+ + 2e \rightarrow NO_2^- + H_2O$ (0.84V) $NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightarrow HNO_2 + H_2O$ (0.94V) $N_2O_4 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2HNO_2$ (1.1V) | $-$ (15) (16) (17) (18) |
| (7) Fe^{2+}/Fe^{3+} | $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$ (0.77V) (14) | $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ (0.77V) | (19) $-$ |

[0025]

本発明の特徴は、電解リン酸塩化成処理反応を「電極界面での反応系」と「溶

液相での反応系」に区分し、検討することである。これは、他の既に実用化されている電解表面処理が、基本的に「電極界面での反応系」だけを考慮すればよい状況であるのと大きく異なることである。

【0026】

電解リン酸塩化成処理が、他の湿式電解処理と異なるのは、溶液相での電解反応を新たに考慮しなければならないことである。既に実用化されている他の湿式電解処理（電着塗装、電気メッキ、陽極酸化）では、実用的なレベルでの溶液相電解反応を制御する為の手段が実施されている。しかし、電解リン酸塩化成処理を実用化するには、特開2000-234200号の対応処置、に追加して、溶液相での電解反応を制御することが望ましいのである。

【0027】

では、どのように制御するかが問題である。

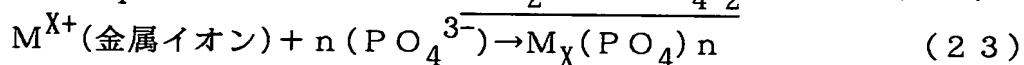
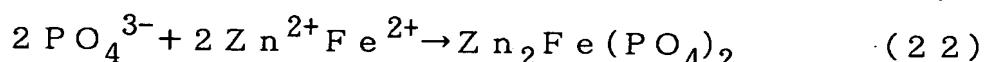
電解リン酸塩化成処理で「溶液内の電気化学反応系」は必要・不可欠な反応である。電解リン酸塩化成処理浴で「溶液内の電気化学反応系」をなくすことは、できない。（無しとすれば、リン酸塩被膜は形成できなくなる。）

【0028】

本発明の思想は、「溶液内の電気化学反応系」を考慮することを必要とするが、具体的には「電極界面での電気化学反応系」が妨害されない工夫をすることである。そして、妨害がされないと、溶液内液相が破壊されないことであると考えられる。

【0029】

溶液内液相が破壊される反応は、表4の(22)、(23)式である。



【0030】

(22)、(23)式の反応は、リン酸塩結晶を形成する反応であり、被膜成分に不可欠のものである。故に、これらの反応が、電極界面（被処理材表面）でのみ行われるのは、必要なことである。しかし、これらの反応が、溶液内で行われると、スラッジを形成することになる。故に、溶液内での(22)、(23)

式の反応は防止する必要がある。

【0031】

本発明は、溶液内での(22)、(23)式の反応が、行われないような対策を講じる。

以下に、溶液相で(22)、(23)式の反応が起きる原因を考える。その主な原因は次の2つであると考える。

- (I) (20)、(21)式に従うリン酸の解離の結果である。
- (II) 处理浴のORP(酸化還元電位)が、700mV未満、特に0.77V未満となった結果である。

【0032】

次いで、原因及び対策を考察する。

最初に(I)のリン酸の解離について考察する。

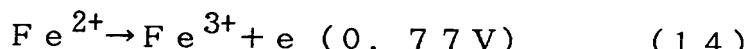
リン酸が解離すれば、金属イオンと反応し固形分を形成するのは当然のことである。

リン酸解離防止の手段としては、既に特開2000-234200号においても対策が講じられている。すなわち、 Na^+ イオン等の混入防止が有効であり、本発明でも、それを踏襲する。

【0033】

次に、(II)の処理浴のORP(酸化還元電位)が700mV未満、特に0.77V未満となった場合について考察する。

表4の $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の平衡に関する電気化学反応式は、(14)式である。



【0034】

電気化学反応は、基本的に溶解したイオンを対象にする。そうすると、(14)式の意味することは、 Fe^{3+} が溶解して存在できるには、処理浴のORPが700mV以上、特に770mV以上であることが必要なことを示している。

【0035】

本発明では、リン酸塩化成処理に Fe (Fe イオン)は必要なものであるとしている。実際の運転(処理)時の課題は、 Fe イオンの制御である。 Fe は、処

理時に被処理物（鉄鋼）及びFe電極から溶解し、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ と溶解するに伴い、酸化される。

【0036】

Feイオンはリン酸塩化成処理溶液での溶解度が小さいことが知られている。Znイオン、Niイオンは、溶液中で2価イオンとして存在し、それ以上酸化されることが無く、0.1Mレベルでの溶解が可能である。しかし、Feイオンは、通常最大0.01Mレベルしか溶解できない。Feの溶解度が小さいのは、リン酸塩化成処理浴でFeは、 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ と溶解するに伴い酸化が進むが、通常の領域では、フリーな（活性な） Fe^{3+} の溶解度が小さいためである。Feの溶解度が小さいのは、 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ (0.77V) の関係により説明できる。 $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$ (0.77V) は、処理浴のORPが、標準状態で0.77V以上の場合は、 Fe^{3+} はイオンとして溶解するが、0.77V以下では不溶であることを示している。

【0037】

すなわち、標準状態で処理浴のORPが770mV以下の場合には、 Fe^{3+} は溶解して存在できない。故に、酸化された Fe^{3+} は処理浴中に溶解することができず、スラッジを形成することになる。この反応は、「溶液内での電気化学反応系」が相転移を引き起こすことであり、電解リン酸塩化成処理反応としては不適切なものとなる。そして、酸化された Fe^{3+} を溶液状態に維持し、電解リン酸塩化成処理反応を有効とする為には、処理浴のORPを770mV以上に維持することが必要である。この770mVは標準単極電位であるから、実動の処理浴ではもう少し低い電位であってもよい場合がある。これを考慮して本発明では処理浴のORPを700mV以上とする。

【0038】

以下に本発明の問題を解決する手段をまとめる。

本発明は、電解リン酸塩化成処理反応を、「電極界面での電気化学反応系」と「溶液内での電気化学反応系」に区分し、両方の反応を必要とする。そして、その両方の反応に含まれる、溶液から固体（被膜）になる2つの要素反応、即ち、（1）金属イオンの還元析出反応、及び（2）リン酸の解離→リン酸塩結晶の析

出反応、を電極界面でのみ行うことを特徴とする。そのためには、溶液内液相を溶液のみの状態に維持することが必要である。そして、そのためには、処理浴のO R P を700mV以上に維持することが必要なのである。故に、本発明の問題を解決する手段は、処理浴のO R P を700mV以上に維持することである。

【0039】

処理浴のO R P を700mV以上に維持する具体的な方法について述べる。その方法は下記の2つである。

- (1) Fe電解量の抑制（制御）。
- (2) Fe-リン酸錯体の補給、形成。

【0040】

- (1) Fe電解量の抑制（制御）

本発明の電解リン酸塩化成処理は、被膜形成反応にFeイオンを関与させることを基本としている。Feイオンが処理浴に溶解されるのは、「陽極処理での被処理物（ワーク：鉄鋼）からの溶解」、「陰極処理でのFe電極からの溶解」、及び「処理休止中のFe電極からの溶解」である。処理中の被処理物及びFe電極からの、Fe電解量の制御は、印加する電圧及び電流を制御することで可能である。これらの電解量制御は、陽極電解、陰極電解とも電解量をおおむね0.1 A / dm² 以下とすることで可能である。

【0041】

また、処理休止中のFe電極から溶解に対しては、特開2000-23420号で述べた「休止電解」を行うことで可能である。なお、休止電解とは処理休止中は、処理浴に不溶性の金属（例えばチタン）を陽極とし、Fe電極を陰極として2~5Vの電圧を印加することで、Feの溶解を抑えることである。

【0042】

- (2) Fe-リン酸錯体の補給・形成

Fe-リン酸錯体の補給・形成は、Fe³⁺イオンをフリーな（活性な）状態でなく、予め安定な（活性でない）錯体の状態で薬品として補給することを意味する。Fe³⁺イオンがリン酸と錯体 ($[Fe(H_2PO_2^-)_4]^- + H^+$) を形成することは、よく知られている。錯体を形成すれば、Fe³⁺イオンを含んだ錯体の電

荷はマイナス1となり、 Fe^{3+} イオンのプラス3に比較し、低い。 Fe の裸のイオンが活性であるのは、リン酸塩化成処理浴中で $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ を引き起こすからである。すなわち、表4の溶液内での電気化学反応の関係から、処理浴の溶液内で $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ （アノード反応）が起きれば、同じく溶液中で硝酸イオンの還元反応（カソード反応）が起きる。その際に遊離の水素イオンが消費され、結局リン酸の解離が進み、スラッジが生成するのである。但し、処理浴のORPが700mV以上の場合には、その反応（ $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ）で、相転移が起こらない為スラッジの生成もない。

【0043】

Fe イオンをリン酸錯体として処理浴に溶解、供給することは、処理浴内で $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ となる過程を省略することになる。そのため、処理浴は溶解した Fe^{3+} を安定して、含むことになる。但し、 Fe -リン酸錯体を補給液として用いる場合は、 Fe 電極を陽極とし、被処理物を陰極として電解（陰極電解）する場合、この電解系を作ることは必要であるが、 Fe 電極からの電解量をほぼゼロとすることが必要である。これは、 Fe -リン酸錯体を補給液として用いると、 Fe イオンがすでに十分に処理浴に含まれている為に、それ以上の活性な Fe イオンの供給は、スラッジを形成する為に作用するからである。

【0044】

なお、 Fe -リン酸錯体を含む補給液の作成は、正（オルト）リン酸溶液に硝酸第2鉄を溶解することで作成する。実際の補給液は、その外に Zn^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- 等を含んで作成する。

【0045】

(3) その他の処置

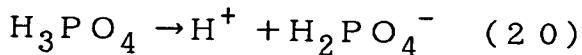
本発明では、電解リン酸塩化成処理浴のORPを被膜形成に適切な範囲に維持することを必要とする。電解リン酸塩化成処理浴は、フリーな Fe^{2+} イオンの溶解によりORPが低下し、補給薬品の添加でORPが上昇する様に設定する。これは、通常の処理では、被処理物に鉄鋼材を用いる。その場合、陽極処理での被処理物からの溶解、及び陰極処理での鉄電極からの溶解により、フリーな Fe^{2+} イオンが処理浴に溶解する。フリーな Fe^{2+} イオンの溶解は、処理浴のORPを

低下させる。故に、薬品補給にて処理浴のORPを上昇させるような処置を取る。

【0046】

このため、補給薬品は、ORPを上昇させるため、処理浴よりもORPを上昇させる成分イオンを多く含むように設定する。具体的には、正リン酸(H_3PO_4)の濃度を処理浴の比率よりも大きくしている。もう少し説明する。処理浴では、溶液中で H_3PO_4 は(20)式により解離して存在する。

【0047】



【0048】

従って、処理浴のリン酸の状態は(20)式の平衡関係の中で存在する。すなわち、 H_3PO_4 と $H_2PO_4^-$ が混在した状態である。そして生じた $H_2PO_4^-$ の対イオンとして、 H^+ の他に硝酸塩の硝酸イオンの還元消失によって生じたフリーの金属イオンが存在する。このため処理浴中では $H_2PO_4^-$ の濃度が高くなっている。そこで、補給液を正リン酸(H_3PO_4)及びこれが解離して生じるリン酸イオンのみから作成すれば、補給液は、処理浴より正リン酸(H_3PO_4)の比率が大きくなる。そのことから、補給液の添加は、処理浴のORPを上昇させることになる。

【0049】

故に、処理浴のORPを適切に維持することは、処理する電解量と、薬品補給のバランスを維持することで原則的には可能である。上記説明は理解を容易にするために、補給薬品は H_3PO_4 及びこれが解離して生じるリン酸イオンのみとなるものとしたが、実際には補給薬品はリン酸塩や硝酸塩を適宜含んでいてよい。このことを以下に説明する。

【0050】

本発明の処理浴への薬品補給は、リン酸の解離度を除いて、処理浴とほぼ同じ組成の薬品を被処理物の投入に合わせ、5分以内の間隔で適宜補給する。適宜補給するとは、処理浴組成の変動ができるだけ少なくするためである。そのような補給の場合、先ほどの説明から、補給薬品は、正リン酸(H_3PO_4)及びこれが

解離して生じるリン酸イオンのみを含み、処理浴は多量の $H_2PO_4^-$ を含むことから、薬品の添加に従って、処理浴の $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 比率は大きくなる傾向とすることが可能である。その結果、補給薬品の添加に従って、処理浴のORPが上昇することになる。しかし、処理浴のORPが890mV以上になるのは、好ましくない。それは、表3、表4に示した電気化学反応のバランスが崩れるからである。このため、処理浴のORPの上昇を抑える処置が必要となる。

【0051】

ORPの上昇を抑えるには、 $H_3PO_4/H_2PO_4^-$ 比率を抑えれば可能である。故に、処理浴のORPが870mVを超える前に、補給薬品のリン酸を H_3PO_4 及びこれが解離して生じるリン酸イオンのみの状態のものから、 H_3PO_4 とより多くの $H_2PO_4^-$ が混合した状態のものへ変更するとよい。例えば H_3PO_4 水溶液に酸化亜鉛(ZnO)、水酸化亜鉛($Zn(OH)_2$)、金属亜鉛(Zn)を加えて溶解させる。そのような処置によって、電解リン酸塩化成処理浴のORPを制御することができる。また、始めから H_3PO_4 及びこれが解離して生じるリン酸イオンに ZnO 、 $Zn(OH)_2$ 又は Zn を適量加えて溶解しておいてもよい。

【0052】

【発明の効果】

(1) 処理浴のスラッジ生成をほぼゼロとすることができます。

本発明では、原理的にスラッジをゼロとできることを示した。しかし、リン酸塩化成処理浴は、浴成分が反応するものである。そして、実際の量産化した処理では、たとえ処理浴のORPを700mV以上に設定しても、処理浴全体の中では、電気化学反応のバラツキも発生する。故に確実に、スラッジをゼロとすることはできないが、生成するスラッジを実質的にゼロとすることは可能である。

【0053】

(2) 化成被膜品質を向上させることができます。

本発明では、スラッジをゼロとすることで、被膜形成に関する相転移を伴う電気化学反応を「電極界面での電気化学反応」のみに限定することが可能となる。このため、形成する被膜は、被処理物に確実に密着して形成することが可能とな

る。それ故、例えば、塗装下地の場合には、スラッジが生じる場合よりも塗装耐食性に優れた被膜を形成することができる。

【0054】

【実施例】

実施例、比較例の工程は、表5に示す。なお、表5の脱脂→水洗→水洗→電解リン酸塩化成処理→水洗の各工程は、200L容量の槽を用いて行った。脱脂工程は、所定濃度・温度の、アルカリ脱脂材を使用し、4~5分浸漬する。水洗工程は、脱脂材等の薬品が被処理物から確実に除去されるまで行なった。電着塗装は、日本ペイント社製パワートップU-56を用い、焼き付け後の塗装膜厚が15~25μmとなるようにした。

【0055】

電解処理浴は、200Lの容量である。ろ過機を用いて、1時間当たり6~10回処理浴を循環させ、処理浴の透明度が確保できるようにした。また、処理浴にはこの実験で用いた自動車用エアコン部品（クラッチ、ステータハウジング）をハンガー（処理治具）当たり8個セットし処理した。この様子を図2に示す。図2において、1は200L処理浴、2は電源、3は電極、4はステータハウジング（被処理物）、5はろ過機、6はポンプ、7はセンサー槽（pH電極、ORP電極等）、8は制御装置である。

【0056】

【表5】

【表5】
実施例、比較例の工程

| 工程 | 脱脂→ | 水洗→ | 水洗→ | 電解リン酸塩化成処理→ | 水洗→ | 化成処理以降の工程 |
|-----|-----|-----|-----|-------------|-----|--------------------------------------|
| 実施例 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | 純水水洗→電着塗装 →純水水洗→焼付 (190°C、25分) |
| 比較例 | | | | | | |

【0057】

処理の実験は、約2.5分毎に被処理物を8個セットした上記のハンガーを処理浴に浸漬し、電解リン酸塩化成処理を連続4時間行った。これは、1時間にほぼ20ハンガー処理することになる。なお、最初及び1ハンガー処理する毎に表6の薬品を2ml、各実施例、比較例毎に、図2の電解反応系に添加した。

【0058】

【表6】

〔表6〕
補給薬品の組成 (g/Kg, 残りは水)

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|--------------------------|------|------|------|------|------|
| 75% H_3PO_4 | 52 | 52 | 100 | 52 | 110 |
| $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 400 | 400 | 400 | 628 | 628 |
| $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ | 200 | 100 | 100 | 200 | 0 |
| ZnO | 0 | 0 | 25 | 0 | 26 |
| $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ | 0 | 72 | 0 | 0 | 0 |

【0059】

実施例、及び比較例とも被処理物として、図3の自動車用エアコン部品（クラッチ、ステータハウジング）を用いた。図3のステータハウジングは、塗装評価試験で平面部となる板20（プレス打ち抜き部品）と外周部21となるハウジング（プレス加工部品）を溶接し、接合したものである。外周部となるハウジングは、平板をプレス加工にて凹凸のある構造に変形したものである。それゆえ、ハウジング外周部は、プレス加工で大きく変形した面である。大きく変形した表面は、プレス加工時に、潤滑油分が強く付着する。そのことから、無電解リン酸塩化成処理では、その強く付着した油分が、リン酸塩化成処理に関する反応を妨害することになる。そのため、その部分は、表面処理の性能（塗装耐食性）が低下

することになる。すなわち、無電解処理では、図3のステータハウジング外周部は、塗装耐食性が低下する。このことは、従来技術の特開2000-23420号にて説明されている。発明の実施例、比較例は共に電解リン酸塩化成処理である。塗装耐食性は、良好である。

【0060】

「電解リン酸塩化成処理方法について」

電解リン酸塩化成処理は図4に示すスケジュールで行った。

電解リン酸塩化成処理は、1回の処理は120秒である。2.5分で1回の処理としたのは、ハンガーの移動等で30秒程度必要とするからである。電解処理は「陽極電解」→「陰極電解」と処理する。「陰極電解」は最初にNi電極を用いパルス電解を13回行ない、その後Ni電極、及びFe電極を用いた連続電解を行なう。実施例、比較例の電解条件の詳細は、下表（表7）に示す。なお、表7に示したFe電解量は被処理物の有効表面積を 2dm^2 ／個としたときの、Fe電解量である。

【0061】

【表7】

| 電解条件 (バッジ: 8個当り) | 陽極電解 | 陰極電解 Fe | 陰極電解 Ni |
|--|--|--|---------|
| 実施例 1 10V × 0.6A × 1秒立ち上げ、21秒保持 (Fe電解量 = 0.04 A/dm ²) | 42秒休み10V × 0.6A × 20秒 立ち上げ、35秒保持 (Fe電解量 = 0.04 A/dm ²) | 1. 12V × 30A (1秒休み、2秒立ち上げ) × 13回 2. 10V × 20A 15秒立ち上げ、43秒保持 | |
| 実施例 2 8V × 0.1A × 2秒立ち上げ、6秒保持 (Fe電解量 = 0.0A/dm ²) | 42秒休み10V × 0.0A × 20秒 立ち上げ、50秒保持 (Fe電解量 = 0.0 A/dm ²) | 1. 23V × 60A (1秒休み、2秒立ち上げ) × 13回 2. 20V × 53A 15秒立ち上げ、58秒保持 | |
| 実施例 3 8V × 0.2A × 1秒立ち上げ、21秒保持 (Fe電解量 = 0.01 A/dm ²) | 42秒休み8V × 0.1A × 20秒 立ち上げ、35秒保持 (Fe電解量 = 0.01 A/dm ²) | 1. 10V × 20A (1秒休み、2秒立ち上げ) × 13回 2. 10V × 17A 15秒立ち上げ、43秒保持 | |
| 比較例 1 8V × 5.1A × 2秒立ち上げ、6秒保持 (Fe電解量 = 0.34 A/dm ²) | 42秒休み18V × 2.4A × 20秒 立ち上げ、50秒保持 (Fe電解量 = 0.15 A/dm ²) | 1. 24V × 60A (1秒休み、2秒立ち上げ) × 13回 2. 18V × 37A 15秒立ち上げ、58秒保持 | |
| 比較例 2 8V × 2.4A × 2秒立ち上げ、6秒保持 (Fe電解量 = 0.15 A/dm ²) | 42秒休み16V × 1.1A × 20秒 立ち上げ、50秒保持 (Fe電解量 = 0.07 A/dm ²) | 1. 18V × 45A (1秒休み、2秒立ち上げ) × 13回 2. 16V × 32A 15秒立ち上げ、58秒保持 | |

【0062】

「実施結果」

(1) 処理浴組成、電気化学的条件の変動

表8に、電解処理の連続処理に伴う「処理浴組成」、「化学分析値」、「電気化学的条件」の結果を示す。

なお、表8のORP表示値は、実験装置で用いたORP電極であるAg/AgCl電極を基準として表示したものである。Ag/AgCl電極を基準として表示した値に+210mVすると、本発明の表示値である水素標準電極を基準とする電位に換算される。

【0063】

【表8】

【表8】

| | 処理回数 | 処理浴の組成 (g/l) | | | | 化学分析値 | 処理浴の電気化学的条件 | | |
|------|------|--------------|-------|---------|-------|-------|-------------|-----|-----------------------|
| | | リン酸イオン | 硝酸イオン | ニッケルイオン | 亜鉛イオン | | 全酸度 (Pt) | pH | ORP Ag/AgCl 電極電位 (°C) |
| 実施例1 | 0 | 3.3 | 21.7 | 7.3 | 3.5 | 28 | 1.53 | 616 | 30.6 |
| | 20 | 3.3 | 21.7 | 7.2 | 3.5 | 28 | 1.52 | 597 | 30.9 |
| | 40 | 3.3 | 21.7 | 7.3 | 3.5 | 28 | 1.52 | 607 | 31 |
| | 60 | 3.3 | 21.7 | 7.3 | 3.5 | 28 | 1.51 | 607 | 31 |
| | 80 | 3.3 | 21.7 | 7.3 | 3.5 | 28 | 1.5 | 600 | 31 |
| 実施例2 | 0 | 3.2 | 11.7 | 5.1 | 0.6 | 18 | 1.6 | 625 | 30.1 |
| | 20 | 3.2 | 11.7 | 5.1 | 0.6 | 17 | 1.61 | 581 | 31.6 |
| | 40 | 3.2 | 11.7 | 5.1 | 0.6 | 17 | 1.6 | 563 | 31.9 |
| | 60 | 3.2 | 11.7 | 5.1 | 0.6 | 17 | 1.62 | 554 | 31.6 |
| | 80 | 3.2 | 11.7 | 5.1 | 0.6 | 18 | 1.62 | 584 | 31 |
| 実施例3 | 0 | 4.8 | 16.6 | 4.6 | 3.5 | 25 | 1.62 | 627 | 28.9 |
| | 20 | 4.8 | 16.5 | 4.6 | 3.4 | 25 | 1.61 | 603 | 29 |
| | 40 | 4.9 | 16.4 | 4.7 | 3.4 | 25 | 1.6 | 586 | 29.2 |
| | 60 | 4.9 | 16.4 | 4.6 | 3.3 | 25 | 1.7 | 531 | 32.5 |
| | 80 | 4.9 | 16.2 | 4.6 | 3.3 | 25 | 1.69 | 563 | 32.7 |
| 比較例1 | 0 | 3.6 | 14 | 6.8 | 1.6 | 26 | 2.82 | 256 | 27.7 |
| | 20 | 3.6 | 14.1 | 6.8 | 1.6 | 24 | 2.31 | 261 | 31.4 |
| | 40 | 3.6 | 14.1 | 6.8 | 1.6 | 25 | 1.98 | 251 | 30 |
| | 60 | 3.6 | 14 | 6.8 | 1.6 | 25 | 2.02 | 258 | 29.6 |
| | 80 | 3.6 | 14 | 6.8 | 1.6 | 25 | 1.92 | 267 | 31.9 |
| 比較例2 | 0 | 4.2 | 11.6 | 4.7 | 1.4 | 21 | 2.02 | 263 | 29.6 |
| | 20 | 4.2 | 11.5 | 4.7 | 1.4 | 21 | 1.63 | 264 | 31 |
| | 40 | 4.2 | 11.2 | 4.7 | 1.4 | 21 | 1.64 | 263 | 29.5 |
| | 60 | 4.2 | 11.2 | 4.7 | 1.4 | 21 | 1.62 | 267 | 30.9 |
| | 80 | 4.2 | 11.8 | 4.7 | 1.4 | 21 | 1.62 | 268 | 30 |

【0064】

(2) 「塗装耐食性」の評価

被処理物は、表5の化成処理以降の工程で、電着塗装を行なった。電着塗装を行なった被処理物は、塗装耐食性評価試験を行なった。塗装耐食評価試験は、被

処理物の平面部、及び外周部にナイフで素地に達するまで、塗膜に傷をつけ、55°C、5%塩化ナトリウム溶液に240時間浸漬した。240時間浸漬経過した被処理物を、水洗し、2時間以上放置し、乾かした後、粘着テープを、ナイフで傷つけた塗膜面に貼り、強く剥がした。テープ剥離にて、剥がれた塗膜の幅を測定し、塗装耐食性の評価とする。剥離幅が小さいほうが、耐食性は良好である。塗装耐食性評価結果は、実施例、比較例とも表9に示す。

【0065】

【表9】

【表9】

塗装耐食性評価結果、(塩水浸漬試験後剥離幅、最大値 (mm))

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|-----|------|------|------|------|------|
| 平面部 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| 外周部 | 0 | 1 | 0 | 2 | 0 |

【0066】

(3) 「処理浴の安定性」

表10に処理浴の安定性（スラッジの生成状況）を示す。従来技術の特開2000-234200号に示されているように、電解リン酸塩化成処理は、処理中の処理浴が透明であることが必須である。実施例、比較例の全てについて処理中の処理浴にスラッジの生成は認められなかった。従って、塗装耐食性も良好であった。しかし、連続処理を終了した処理浴を3日放置すると、比較例の浴はいずれもスラッジを生成した。実施例の浴はスラッジを生成しなかった。比較例の処理浴は、いずれもORP約260mV (Ag/AgCl電極) であり、これは水素標準電極を基準とする電位では約470mVに相当し、本発明に該当しないものである。

【0067】

【表10】

[表10]

| | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|-------|------|------|------|------|------|
| 処理中 | ゼロ | ゼロ | ゼロ | ゼロ | ゼロ |
| 処理3日後 | ゼロ | ゼロ | ゼロ | 有り | 有り |

【0068】

〔実施例、比較例の説明と実施結果の解析〕

実施例1について：

実施例1は、本発明の標準的な方法である。Feの電解量を制御し、標準的な薬品を使用している。それゆえ、放置処理浴のスラッジ生成はない。

【0069】

実施例2について：

実施例2は、補給薬品にFeイオンを含んだものを用いた場合の本発明の例である。

【0070】

実施例3について：

実施例3は、処理浴のORPを低下させるために、補給薬品にリン酸の解離度を調整した薬品を用いることを示した、本発明の例である。なお、実施例3の処理回数61回以降は実施例1と同じ薬品を用いている。これは、ORPが低下した後、再び上昇させる為である。

【0071】

比較例1について：

比較例1はFe電解量を大きくしたので、処理浴のORPが低下した例である。Fe電解量は、0.15A/dm²以上であり、実施例に比較して大きい。

【0072】

比較例2について：

比較例2は、Fe電解量は、陽極電解は0.15A/dm²であり大きいが、陰

極電解は $0.07\text{ A}/\text{dm}^2$ であり適切である。しかし、補給薬品に実施例3で用いたのと同様な、リン酸の解離度を調整した薬品を用いた例である。リン酸の解離度を調整した薬品を用い続けると処理浴のORPは低下する。

【図面の簡単な説明】

【図1】

表面処理電解反応の電位差分布を示す図。

【図2】

実施例、比較例で用いた電解処理の概要を示す透視図。

【図3】

実施例、比較例で用いた被処理物のステータハウジングの透視図。

【図4】

実施例、比較例で実施した電解処理のスケジュールを示すグラフ。

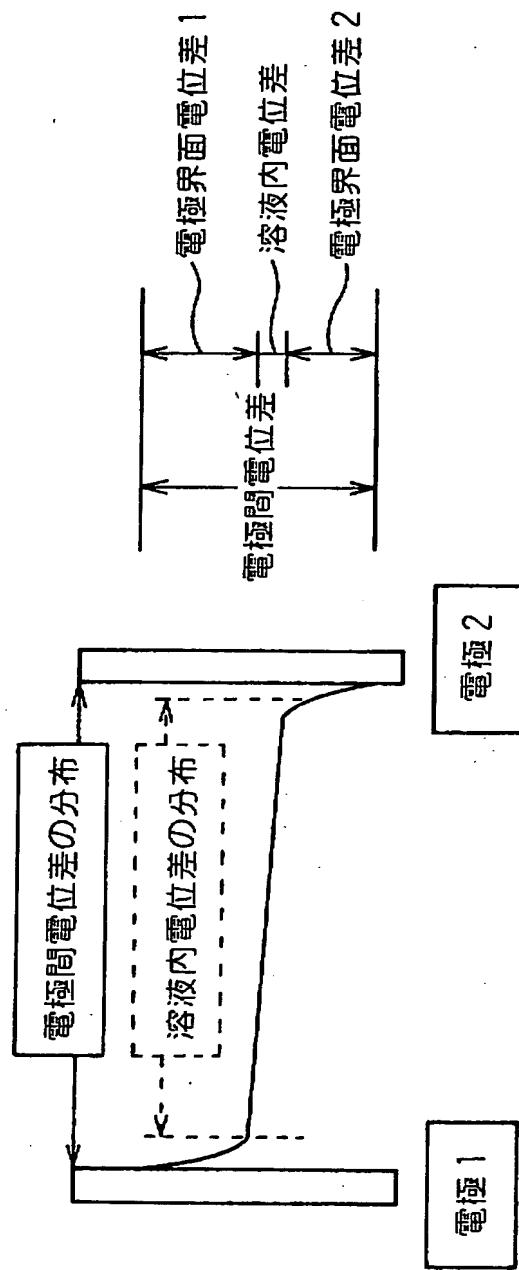
【符号の説明】

- 1 … 処理浴
- 2 … 電源
- 3 … 電極
- 4 … ステータハウジング（被処理物）
- 5 … ろ過機
- 7 … センサー槽（pH電極、ORP電極等）

【書類名】 図面

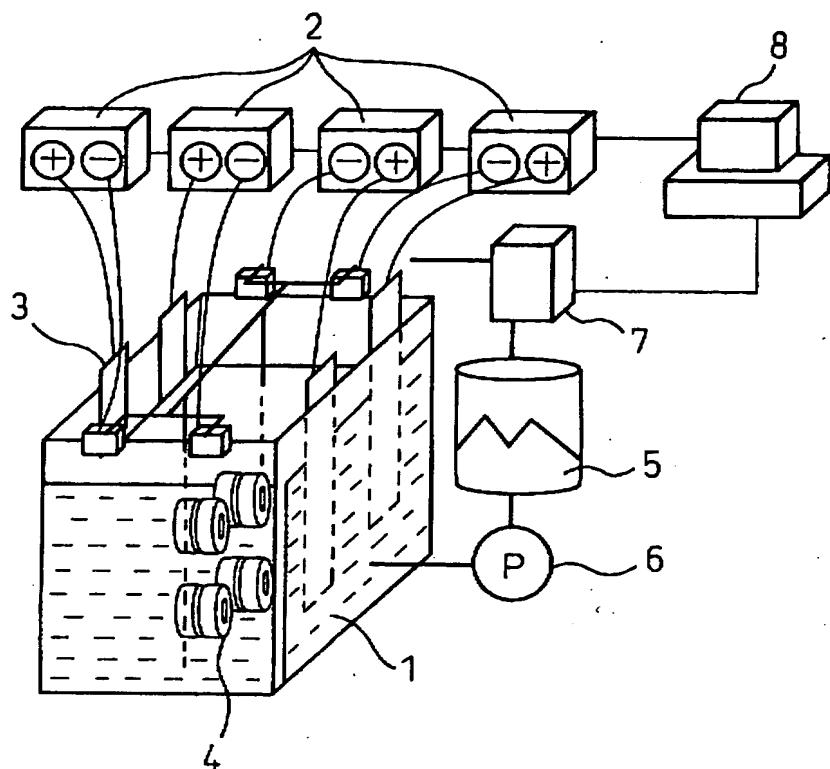
【図1】

図1



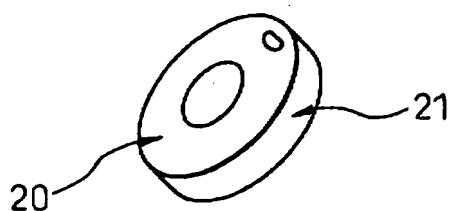
【図2】

図2



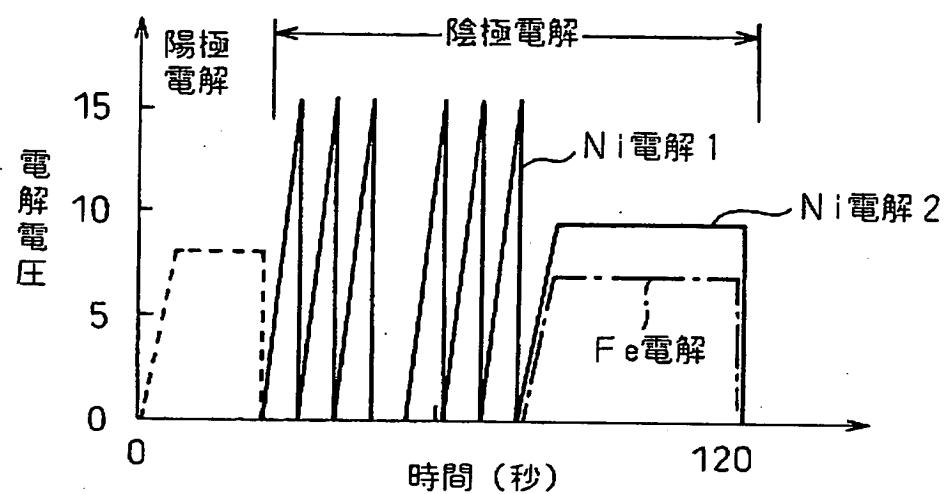
【図3】

図3



【図4】

図4



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解処理に適した連続運転してもスラッジの生じないリン酸塩化成処理技術を提供する。

【解決手段】 リン酸イオンと、硝酸イオンと、リン酸塩化成処理浴中でリン酸イオンと錯体を形成する金属イオンと、リン酸塩化成処理浴中に溶解しているイオンが還元されて金属として析出する電位が、溶媒である水のカソード電気分解反応電位以上である金属イオンとを少なくとも含むリン酸塩化成処理浴であって、この処理浴は、前記被膜の成分以外の金属イオンを実質的に含まず、かつ被膜形成反応に影響を及ぼす固体物を実質的に含有しないようにし、この浴の酸化還元電位（標準水素電極に対する電位で表す）を700mV以上に維持する。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000004260]

1. 変更年月日 1996年10月 8日

[変更理由] 名称変更

住 所 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
氏 名 株式会社デンソー